

PCT/DE 2004/000835

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 13 JUN 2004

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 20 212.9

Anmeldetag:

7. Mai 2003

Anmelder/Inhaber:

Universität Konstanz, 78464 Konstanz/DE

Bezeichnung:

Verfahren zum Texturieren von Oberflächen
von Silizium-Scheiben

IPC:

C 30 B 33/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

60013

A 9161
03/00
EDV-L

Verfahren zum Texturieren von Oberflächen
von Silizium-Scheiben

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Texturieren von Oberflächen von Silizium-Scheiben mit den Schritten des Eintauchens der Silizium-Scheiben in einer Ätzlösung aus Wasser, konzentrierter Flusssäure und konzentrierter Salpetersäure und des Einstellens einer Temperatur für die Ätzlösung.
- 10 Ein derartiges Verfahren ist aus dem Artikel „Isotropic Texturing of Multicrystalline Silicon Wafers with Acidic Texturing Solutions“ von R. Einhaus, E. Vazsonyi, J. Szlufcik et al., erschienen in dem Tagungsband 26th PVSC, 30. September bis 3. Oktober
- 15 1997, Anaheim, Kalifornien, U.S.A., bekannt. Bei dem vorbekannten Verfahren werden multikristalline Silizium-Scheiben in einer temperaturkontrollierten sauren Ätzlösung bestehend aus Wasser, Flusssäure mit einer Konzentration von 50% und Salpetersäure mit einer Konzentration von 70% an der Oberfläche
- 20 texturiert, um den Wirkungsgrad beeinträchtigende Reflexionen zu verringern.
- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, das insbesondere auch im
- 25 industriellen Maßstab verhältnismäßig einfach durchzuführen ist und zu Silizium-Scheiben mit verbessertem Wirkungsgrad führt.
- Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Ätzlösung
- 30 anteilig aus 20% bis 55% Wasser, 10% bis 40% konzentrierter Flusssäure und 20% bis 60% konzentrierter Salpetersäure besteht und dass die Temperatur der Ätzlösung zwischen 0 Grad Celsius und 15 Grad Celsius liegt.

Durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung der Ätzlösung anteilig aus 20% bis 55% Wasser, 10% bis 40% konzentrierter Flusssäure und 20% bis 60% konzentrierter Salpetersäure und zusätzlich dem Durchführen des Ätzvorganges bei der verhältnismäßig niedrigen, deutlich unter Raumtemperatur liegenden Ätzbadtemperatur wird eine merkliche Verbesserung des Wirkungsgrades erzielt. Weiterhin gestaltet sich zum einen das Ansetzen der Ätzlösung relativ unkritisch und läßt sich in verhältnismäßig kurzer Zeit durchführen. Zum anderen läßt sich der Ätzvorgang verhältnismäßig einfach kontrollieren.

Bei einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht die Ätzlösung anteilig aus 30 % bis 40% Wasser, 15% bis 30% konzentrierter Flusssäure und 30% bis 50% konzentrierter Salpetersäure.

Bei einer weiteren Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Temperatur der Ätzlösung zwischen 7 Grad Celsius und 9 Grad Celsius.

Zweckmäßigerweise verbleiben bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Silizium-Scheiben zwischen 3 Minuten und 5 Minuten in der Ätzlösung.

Bei einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Silizium-Scheiben im wesentlichen vertikal ausgerichtet und die Ätzlösung weist eine Strömungskomponente auf. Dadurch werden beide Oberflächen der Silizium-Scheiben im wesentlichen gleichartig texturiert.

Bei einer weiteren zweckmäßigen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Silizium-Scheiben im wesentlichen horizontal ausgerichtet, wobei die Ätzlösung ruht. Dadurch wird die nach oben weisende Oberfläche durch verhält-

nismäßig schnell wegperlende Gasbläschen besonders gut texturiert.

5 Bei einer weiteren, für die kontinuierliche Herstellung von Silizium-Scheiben besonders zweckmäßigen Weiterbildung der letztgenannten Ausgestaltung werden die Silizium-Scheiben durch die Ätzlösung bewegt. Dadurch ergibt sich auf beiden Oberflächenseiten der Silizium-Scheiben besonders gute Texturierungen.

10 Zweckmäßigerweise sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Silizium-Scheiben multikristallin.

15 Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der nachfolgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsbeispielen der Erfindung unter Bezug auf die Figuren der Zeichnung. Es zeigen:

20 Fig. 1 in einer schematischen Darstellung die Anordnung von Silizium-Scheiben in einer erfindungsgemäßen Ätzlösung gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel,

25 Fig. 2 in einer schematischen Darstellung die Anordnung von Silizium-Scheiben in einer erfindungsgemäßen Ätzlösung gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel,

30 Fig. 3 in einer schematischen Darstellung die Anordnung von Silizium-Scheiben in einer erfindungsgemäßen Ätzlösung gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel,

35 Fig. 4 in einem Schaubild die qualitative Abhängigkeit der mittleren Reflexion von der Ätzzeit bei einem Ätzvorgang mit einer Ätzlösung bei Raumtemperatur und bei einem Ätzvorgang mit einer erfindungsgemäßen Ätzlösung im erfindungsgemäßen Temperaturbereich,

Fig. 5 in einem Schaubild die Abhängigkeit der Reflexion von der Wellenlänge bei einer in einer herkömmlichen sauren Ätzlösung texturierten Silizium-Scheibe und einer erfindungsgemäß texturierten Silizium-Scheibe und

Fig. 6 eine mit einem Elektronenmikroskop gewonnene Darstellung einer Oberfläche einer erfindungsgemäß texturierten Silizium-Scheibe.

Fig. 1 zeigt in einer schematischen Darstellung eine Anzahl von als sogenannte Wafer ausgebildete multikristalline Silizium-Scheiben 1, die in an sich bekannter Weise mit einem Halter 2 verbunden sind. Der Halter 2 ist in der Darstellung gemäß Fig. 1 mit den Silizium-Scheiben 1 in horizontaler Ausrichtung in eine Wanne 3 eingetaucht die mit einer erfindungsgemäßen ruhenden Ätzlösung 4 gefüllt ist. Diese horizontale Anordnung führt dazu, dass Gasbläschen, die bei der Ätzvorgang an der nach oben weisenden Oberfläche der Silizium-Scheiben 1 entstehen, nach oben wegperlen und dadurch an der nach oben weisenden Oberfläche der Silizium-Scheiben 1 eine für das Verringern von Reflexionen sehr gute Texturierung erfolgt.

Fig. 2 zeigt in einer schematischen Darstellung die Anordnung von mit einem dem Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 1 entsprechenden Halter 2 verbundenen Silizium-Scheiben 1 in einer erfindungsgemäßen Ätzlösung 4 gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel. Gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel sind die Silizium-Scheiben 1 vertikal angeordnet, wobei die Ätzlösung 4 beispielsweise durch Hin- und Herbewegen der Wanne 3 oder durch Einsatz eines in Fig. 2 nicht dargestellten, gegen starke Säuren beständigen Rührwerkzeuges die Ätzlösung 4 entlang der Silizium-Scheiben 1 eine durch gestrichelte Strömungslinien angedeutete Strömungskomponente aufweist. Dadurch wird erreicht, dass sich während des Ätzvorganges an beiden Ober-

flächen der Silizium-Scheiben 1 ausbildende Gasbläschen frühzeitig ablösen und nach oben wegperlen, so dass beide Oberflächenseiten der Silizium-Scheiben 1 gleichmäßig texturiert werden.

5
Fig. 3 zeigt in einer schematischen Darstellung die Anordnung von Silizium-Scheiben 1 in einer erfindungsgemäßen Ätzlösung 4 gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel. Bei dem Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 3 ist eine Rollenbahn 5 mit einer
10 Anzahl von in einem Abstand einander gegenüberliegenden, wenigstens teilweise angetriebenen oberen Rollen 6 und unteren Rollen 7 vorhanden, mit der die zu texturierenden Silizium-Scheiben 1 in einer im wesentlichen horizontalen Bahn durch die in der Wanne 3 vorgehaltene erfindungsgemäße Ätzlösung 4
15 durchgeführt werden. Dieses Ausführungsbeispiel zeichnet sich dadurch aus, dass es bei sehr gute Texturierung beider Oberflächenseiten für die kontinuierliche Produktion von Silizium-Scheiben 1 besonders gut einsetzbar ist.

20 Die Zusammensetzung einer beispielhaften erfindungsgemäßen Ätzlösung 4 aus Wasser, konzentrierter Flusssäure, das heißt mit einer Konzentration von wenigstens etwa 50%, und konzentrierter Salpetersäure, das heißt mit einer Konzentration von wenigstens etwa 65%, ist wie folgt, wobei bei anderen Konzentrationen der Flusssäure und der Salpetersäure die Anteile
25 entsprechend anzupassen sind:

2 Anteile Wasser (H_2O),
1,5 Anteile Flusssäure (HF , Konzentration 50%) und
30 3 Anteile Salpetersäure (HNO_3 , Konzentration 65%).

Bei den Ausführungsbeispielen gemäß Fig. 1 bis Fig. 3 wird die Temperatur der Ätzlösung 4 erfindungsgemäß zwischen etwa 0 Grad Celsius und etwa 15 Grad Celsius, bevorzugt zwischen
35 etwa 7 Grad Celsius und etwa 9 Grad Celsius, gehalten.

Damit ergibt sich bei einer unverbrauchten Ätzlösung 4 beim Texturieren eine Verfahrensdauer zu Beginn von etwa 3 Minuten, die sich nach dem Texturieren von 550 Silizium-Scheiben 1 mit einer Größe von $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$ in etwa 12 Liter Ätzlösung 4 auf etwa 5 Minuten verlängert.

Der Ätzvorgang wird durch Wiegen texturierter Silizium-Scheiben 1 vor und nach der Ätzvorgang kontrolliert, wobei in Abhängigkeit der Größe der jeweiligen Silizium-Scheibe 1 und des gewünschten Ätzabtrags ein bestimmter Soll-Gewichtsverlust die korrekte Dauer des Ätzvorganges anzeigt. Liegt der Ist-Gewichtsverlust unter dem Soll-Gewichtsverlust, wird die Dauer des Ätzvorganges solange erhöht, bis der Ist-Gewichtsverlust mit dem Soll-Gewichtsverlust übereinstimmt. Liegt entsprechend der Ist-Gewichtsverlust über dem Soll-Gewichtsverlust, wird die Dauer des Ätzvorganges solange verkürzt, bis der Ist-Gewichtsverlust mit dem Soll-Gewichtsverlust übereinstimmt.

Fig. 4 in einem Schaubild die qualitative Abhängigkeit der mittleren Reflexion von der Ätzzeit bei einem Vergleichsverfahren mit einer Ätzlösung bei Raumtemperatur und bei einem Ätzvorgang mit einer erfindungsgemäßen Ätzlösung im erfindungsgemäßen Temperaturbereich.

In dem Schaubild gemäß ist Fig. 4 auf der Abszisse 8 ist die Ätzzeit abgetragen. Auf der Ordinaten 9 ist die über einen Wellenlängenbereich von 400 Nanometer bis 1100 Nanometer gemittelte mittlere Reflexion abgetragen. Die durch eine erste Näherungskurve 10 approximierten Werte stammen von mit dem erfindungsgemäßen Verfahren texturierten Silizium-Scheiben 1. Die durch eine zweite Näherungskurve 11 approximierten Messwerte stammen von mit einem Vergleichsverfahren texturierten Silizium-Scheiben.

Der Vergleich der ersten Näherungskurve 10 für das Verfahren gemäß der Erfindung mit der zweiten Näherungskurve für das Vergleichsverfahren zeigt, dass die mittlere Reflexion bei erfindungsgemäß texturierten Silizium-Scheiben 1 merklich niedriger ist als bei den mit dem Vergleichsverfahren texturierten Silizium-Scheiben.

Fig. 5 zeigt in einem Schaubild die Abhängigkeit der Reflexion von der Wellenlänge bei einer in einer herkömmlichen sauren Ätzlösung texturierten Silizium-Scheibe und einer erfindungsgemäß texturierten Silizium-Scheibe 1.

In dem Schaubild gemäß Fig. 5 ist auf der Abszissen 12 die Wellenlänge in Nanometer und auf der Ordinaten 13 die Reflexion in Prozent abgetragen. Die nicht ausgefüllten Kreise stehen für Messwerte bei mit dem erfindungsgemäßen Verfahren mit der oben angegebenen beispielhaften Ätzlösung 4 texturierten Silizium-Scheiben 1, während die mit ausgefüllten Quadraten repräsentierten Messwerte für ein herkömmliches, von IMEC entwickelten Verfahren (nachfolgend „IMEC-Vergleichsverfahren“ genannt) nach dem Artikel „Towards Highly Efficient Industrial Cells and Modules from Multicrystalline Wafers“ von F. Duerinckx, L. Frisson, P.P. Michiels et al., erschienen bei 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 22. bis 26. Oktober 2001, München, Deutschland, stehen.

Bei dem IMEC-Vergleichsverfahren weist die Ätzlösung HF, HNO_3 sowie einige Additive auf. Die Temperatur der Ätzlösung beträgt 21 Grad Celsius. Die Silizium-Scheiben verbleiben 3 Minuten in der Ätzlösung.

Dem Schaubild gemäß Fig. 5 ist zu entnehmen, dass sich bei erfindungsgemäß texturierten Silizium-Scheiben 1 mit einer mittleren Reflexion von 23,8% insbesondere ab einer Wellenlänge von etwa 600 Nanometer um bis zu etwa 2,5% niedrigere

Reflexionswerte als bei gemäß dem IMEC-Vergleichsverfahren texturierten Silizium-Scheiben mit einer mittleren Reflexion von 24,9% ergeben.

- 5 In der nachfolgenden Tabelle sind wichtige Kenngrößen für erfindungsgemäß texturierten Silizium-Scheiben 1 (UKN-Iso-textur) und gemäß dem IMEC-Vergleichsverfahren texturierten Silizium-Scheiben (IMEC-Isotextur) jeweils im Vergleich mit einer Texturieren mit einer basischen NaOH-Lösung gegenüber-
- 10 gestellt.

	UKN-Isotextur				IMEC-Isotextur			
	FF %	J _{sc} mA/cm ²	V _{oc} mV	Eta %	FF %	J _{sc} mA/cm ²	V _{oc} mV	Eta %
15 NaOH	76,3	31,2	615,9	14,6	77,9	30,5	620	14,8
Isotextur	76,6	33,2	614,1	15,6	77,9	31,6	614	15,2
20 Verbesserung relativ [%]	0,4	5,4	-0,3	6,8	0	3,6	-1	2,7

- 25 Für die IMEC-Isotextur sind die Daten aus Duerinckx et al. abgeleitet.

Dabei bedeuten für die jeweiligen Silizium-Scheiben:

- 30 FF: Füllfaktor,
J_{sc}: Kurzschlussstromdichte,
V_{oc}: offene Klemmenspannung und
Eta: Wirkungsgrad.

Fig. 6 zeigt eine vergrößerte fotografische Darstellung einer Oberfläche einer erfindungsgemäß texturierten Silizium-Scheibe 1 mit einer Skalierungsangabe. Aus Fig. 6 ist ersichtlich, dass die Texturierung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zu
5 zum Teil verhältnismäßig langgestreckten bandartigen Vertiefungen führt, in eine ausgeprägte reflexionsmindernde Strukturierung der Oberfläche hervorrufen.

Es versteht sich, dass das erfindungsgemäßen Verfahren auch
10 bei monokristallinen Silizium-Scheiben oder direkt aus der Schmelze gezogenen Silizium-Scheiben, sogenanntem Folien-silizium, anwendbar ist.

PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Verfahren zum Texturieren von Oberflächen von Silizium-Scheiben mit den Schritten des Eintauchens der Silizium-Scheiben (1) in einer Ätzlösung aus Wasser, konzentrierter Flusssäure und konzentrierter Salpetersäure und des Einstellens einer Temperatur für die Ätzlösung, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Ätzlösung (4) anteilig aus 20% bis 55% Wasser, 10% bis 40% konzentrierter Flusssäure und 20% bis 60% konzentrierter Salpetersäure besteht und dass die Temperatur der Ätzlösung (4) zwischen 0 Grad Celsius und 15 Grad Celsius liegt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ätzlösung (4) anteilig aus 30 % bis 40% Wasser, 15% bis 30% konzentrierter Flusssäure und 30% bis 50% konzentrierter Salpetersäure besteht.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Ätzlösung (4) zwischen 7 Grad Celsius und 9 Grad Celsius liegt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Silizium-Scheiben (1) zwischen 3 Minuten und 5 Minuten in der Ätzlösung (4) verbleiben.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Silizium-Scheiben (1) im wesentlichen vertikal ausgerichtet sind und dass die Ätzlösung (4) eine Strömungskomponente aufweist.
- 30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Silizium-Scheiben (1) im wesentlichen horizontal ausgerichtet sind und dass die Ätzlösung (4) ruht.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Silizium-Scheiben (1) durch die Ätzlösung (4) bewegt werden.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Silizium-Scheiben (1) multikristallin sind.

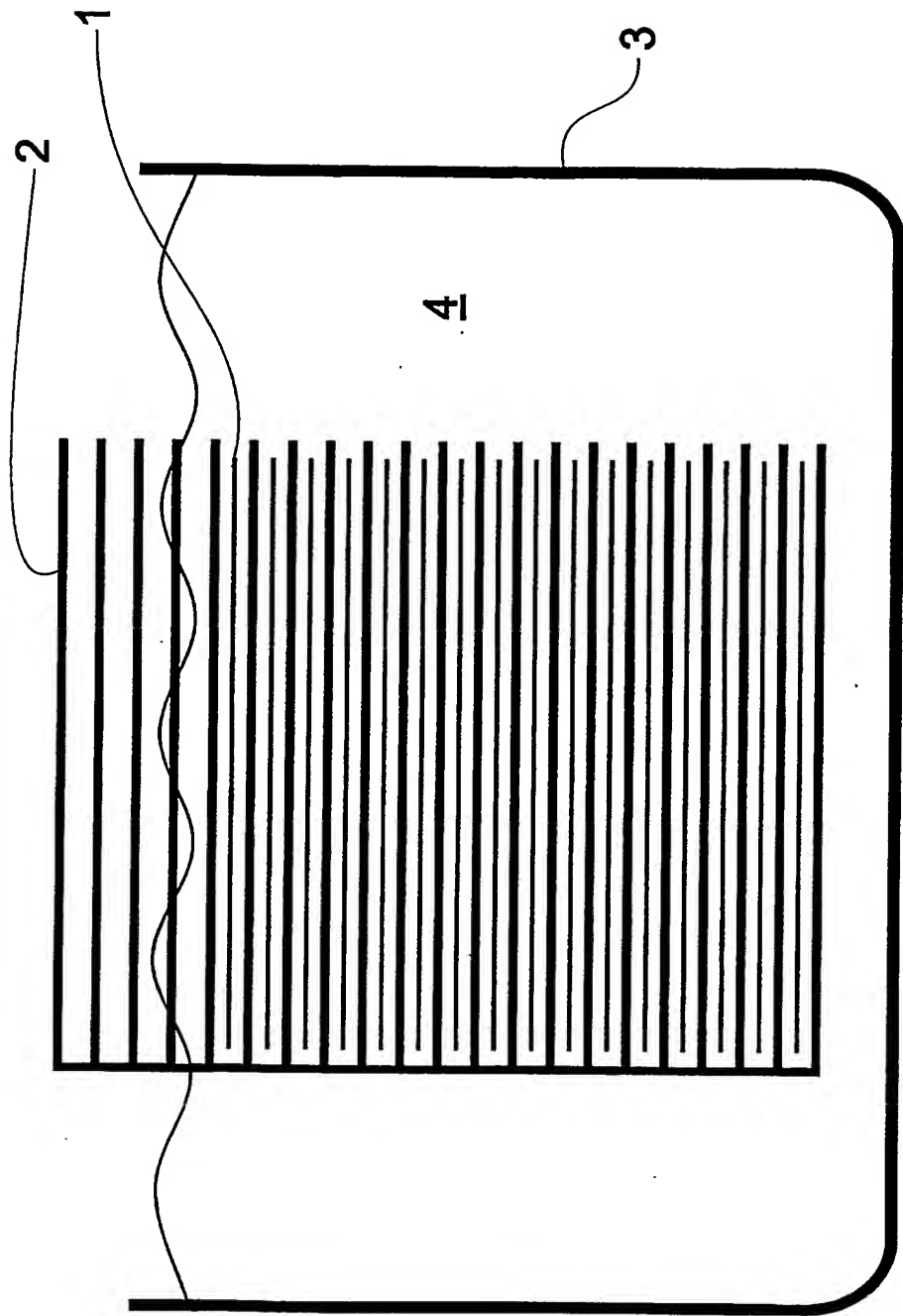


Fig. 1

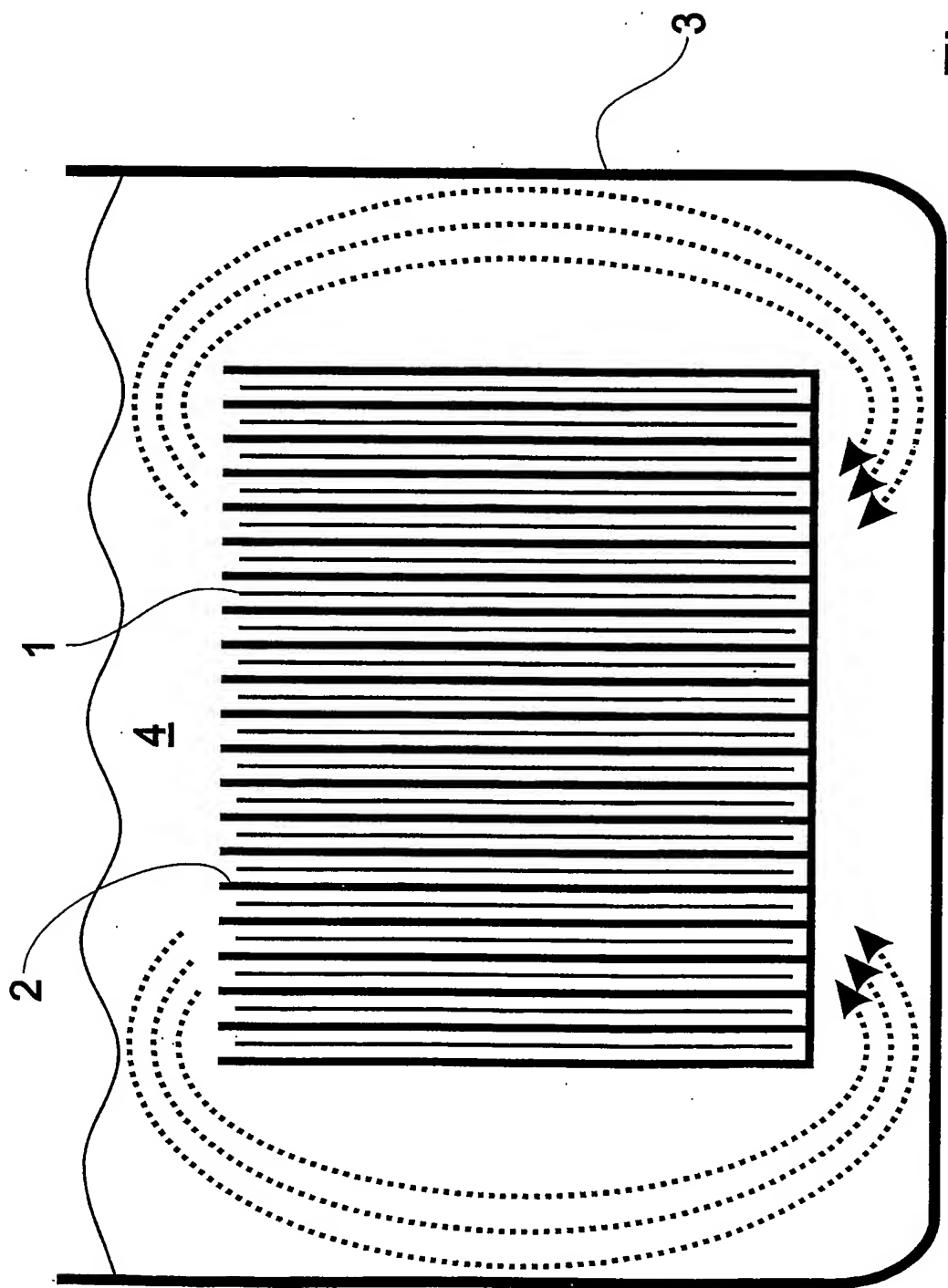


Fig. 2

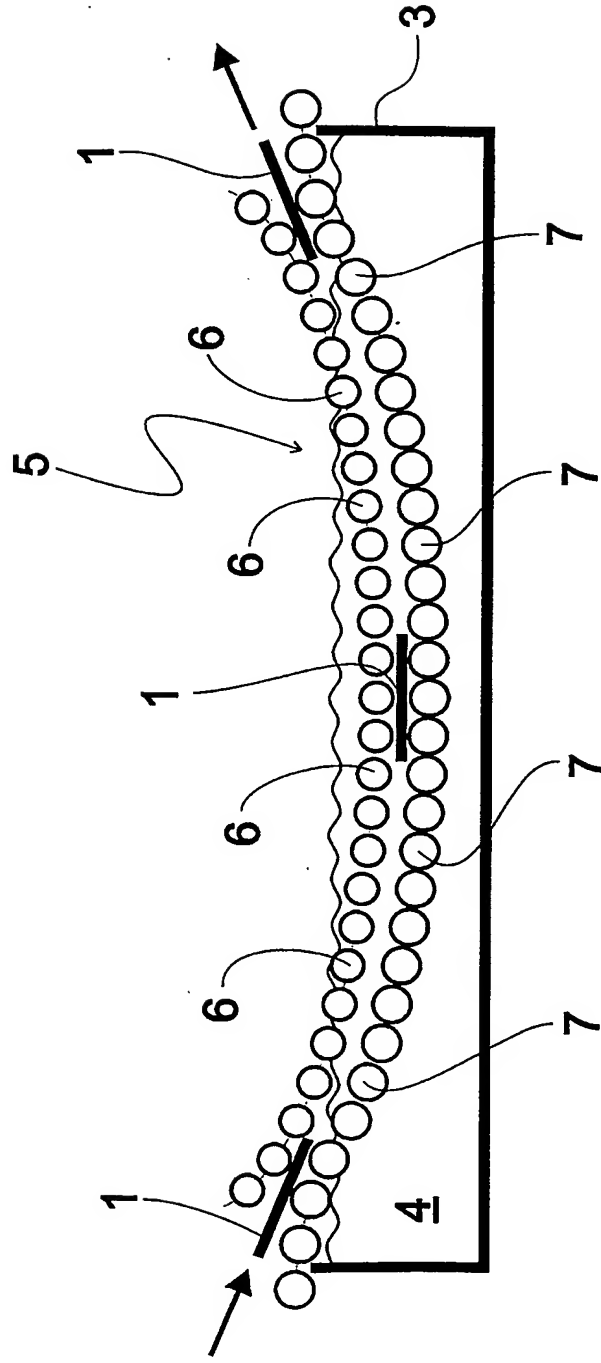


Fig. 3

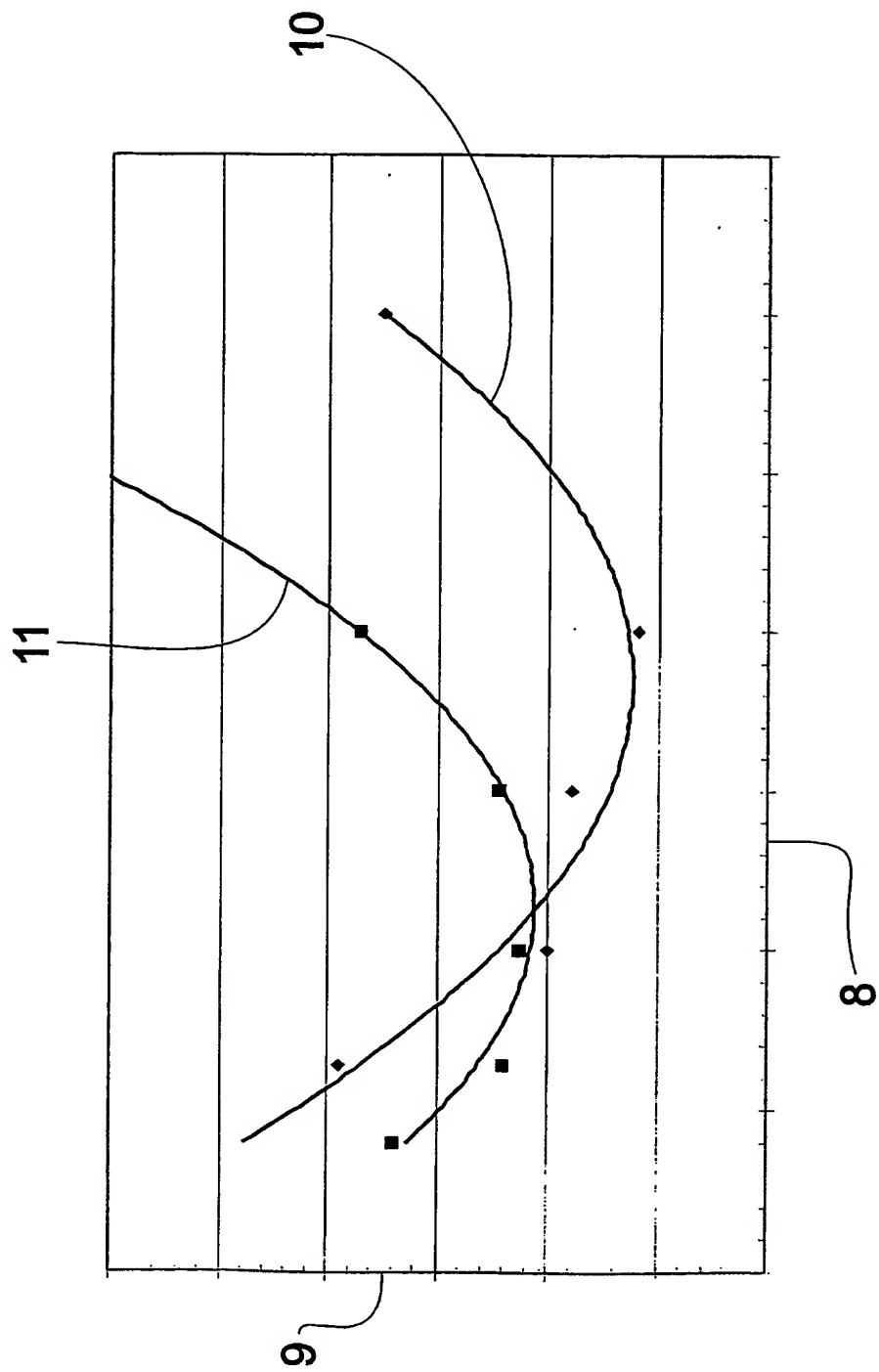


Fig. 4

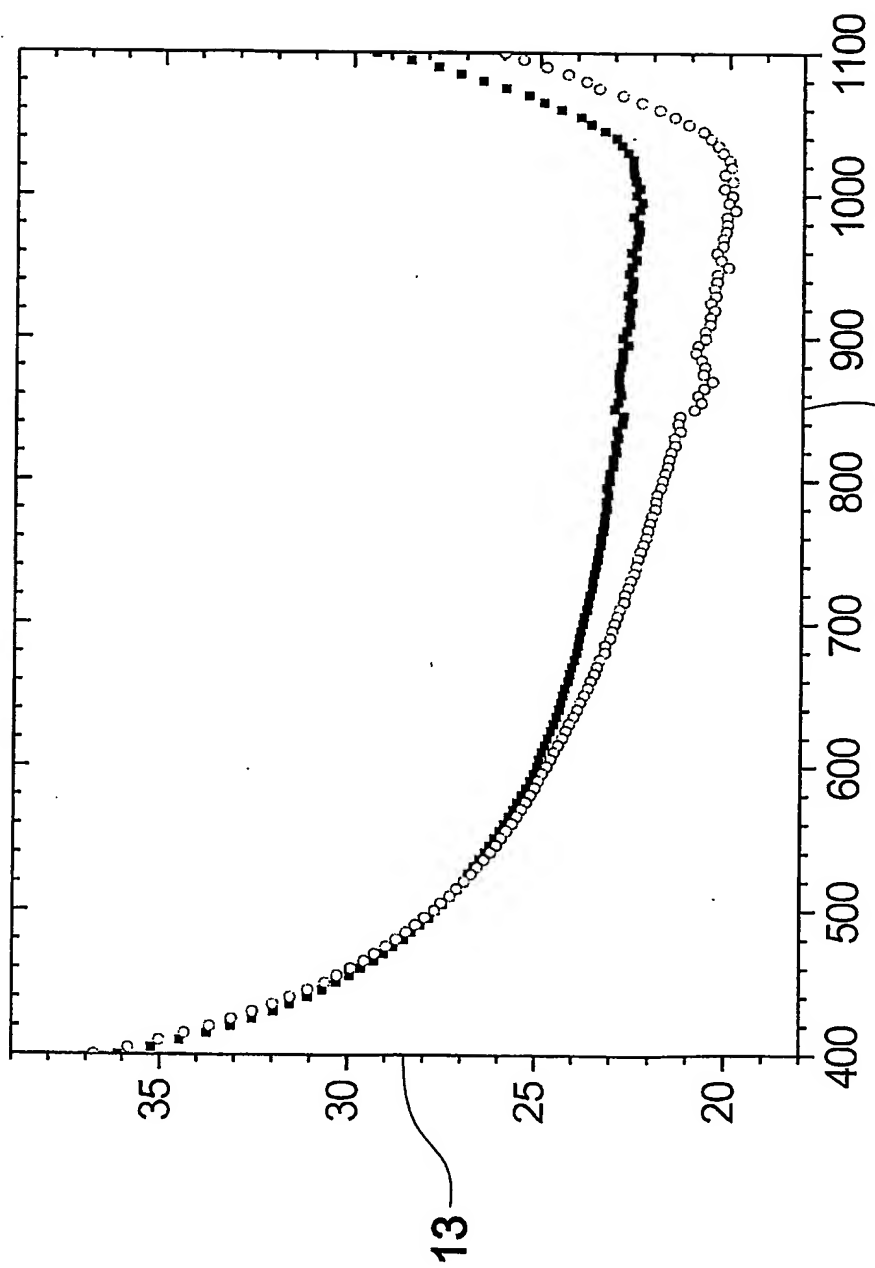
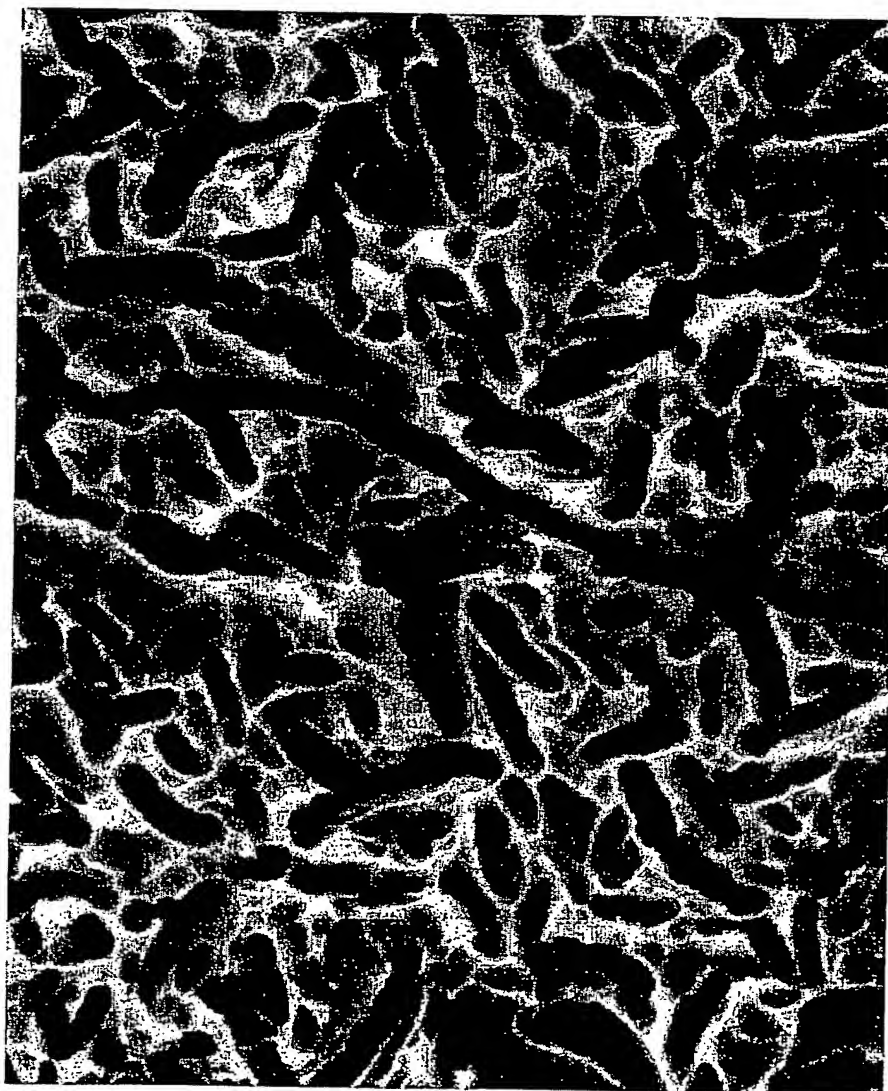


Fig. 5



— 10 μ m —

Fig. 6

ZUSAMMENFASSUNG

Verfahren zum Texturieren von Oberflächen
von Silizium-Scheiben

5

- Bei einem Verfahren zum Texturieren von Oberflächen von Silizium-Scheiben mit den Schritten des Eintauchens der Silizium-Scheiben in einer Ätzlösung aus Wasser, konzentrierter
- 10 Flusssäure und konzentrierter Salpetersäure und des Einstellens einer Temperatur für die Ätzlösung ist vorgesehen, dass die Ätzlösung anteilig aus 20% bis 55% Wasser, 10% bis 40% konzentrierter Flusssäure und 20% bis 60% konzentrierter Salpetersäure besteht und dass die Temperatur der Ätzlösung
- 15 zwischen 0 Grad Celsius und 15 Grad Celsius liegt. Dadurch ergibt sich ein verhältnismäßig hoher Wirkungsgrad aufgrund verringerter Reflexionen der Silizium-Scheiben.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.